

## Polymerizable cement mixtures

Patent number: DE3536076  
Publication date: 1987-04-09  
Inventor: ENGELBRECHT JUERGEN DIPL CHEM [DE]; WALLIS  
HELMUT VON DIPL CHEM DR [DE]; GUENTHER  
MICHAEL DIPL CHEM DR [DE]  
Applicant: MUEHLBAUER ERNST KG [DE]  
Classification:  
- International: C04B24/24; C04B14/00; C04B22/00; A61K6/06  
- european: A61K6/00E; A61K6/083; A61K6/083M  
Application number: DE19853536076 19851009  
Priority number(s): DE19853536076 19851009

Also published as:

 EP0219058 (A2)  
 US4872936 (A1)  
 EP0219058 (A3)  
 EP0219058 (B2)  
 EP0219058 (B1)

Abstract not available for DE3536076

Abstract of corresponding document: **US4872936**

The invention concerns polymerizable cement mixtures containing (a) polymerizable unsaturated monomers and/or oligomers and/or prepolymers containing acid groups and/or their reactive acid-derivative groups, (b) reactive fillers that can react with these acids or acid derivatives, and (c) curing agents that can be employed especially in dentistry as improved dental mixtures as well as in medicine.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3536076 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 36 076.3  
㉔ Anmeldetag: 9. 10. 85  
㉕ Offenlegungstag: 9. 4. 87

㉙ Int. Cl. 4:  
**C 04 B 24/24**  
C 04 B 14/00  
C 04 B 22/00  
A 61 K 6/06

*Belindensign*

DE 3536076 A1

㉚ Anmelder:  
Ernst Mühlbauer KG, 2000 Hamburg, DE

㉛ Vertreter:  
Wolff, H., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H., Dr.jur.,  
RECHTSANW., 6230 Frankfurt

㉜ Erfinder:  
Engelbrecht, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 2000  
Hamburg, DE; Wallis, Helmut von, Dipl.-Chem. Dr.,  
2359 Henstedt-Ulzburg, DE; Günther, Michael,  
Dipl.-Chem. Dr., 2000 Hamburg, DE

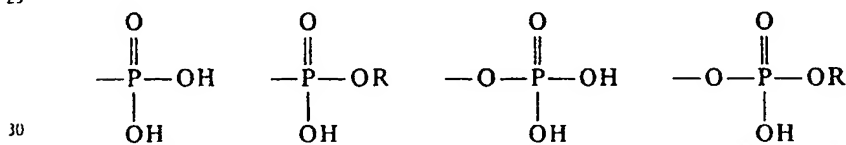
㉞ Polymerisierbare Zementmischungen

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zementmischungen enthaltend

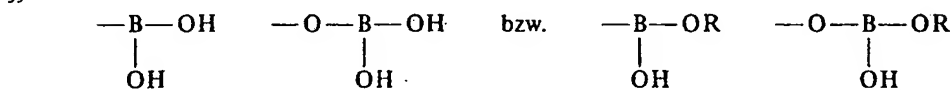
- a) polymerisierbare ungesättigte Monomere und/oder Di- bzw. Trimere und/oder Oligomere und/oder Prepolymere, die Säuregruppen und/oder deren Salze und/oder reaktive, leicht hydrolysierbare Säurederivatgruppen enthalten,
  - b) reaktive Füllstoffe, die mit diesen Säuren oder Säurederivaten reagieren können sowie
  - c) Härtungsmittel,
- die sich insbesondere in der Zahnheilkunde als verbesserte dentale Mischungen sowie auch in der Medizin verwenden lassen.

DE 3536076 A1

1. Polymerisierbare Zementmischungen, enthaltend
  - a) polymerisierbare ungesättigte Monomere und/oder Di- bzw. Trimere und/oder Oligomere und/oder Prepolymere, die Säuregruppen und/oder deren Salze und/oder reaktive, leicht hydrolysierbare Säurederivatgruppen enthalten,
  - b) reaktive Füllstoffe, die mit diesen Säuren oder Säurederivaten reagieren können sowie
  - c) Härtungsmittel.
2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren Verbindungen mindestens 2 polymerisierbare Gruppen oder mindestens 2 Säuregruppen bzw. deren Salze bzw. deren reaktive Derivatgruppen enthalten.
3. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich andere polymerisierbare ungesättigte Monomere und/oder Di- bzw. Trimere und/oder Oligomere und/oder Prepolymere enthalten, die keine Säuregruppen und/oder deren Salze und/oder deren reaktive, leicht hydrolysierbare Säurederivatgruppen aufweisen.
4. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich andere Verbindungen enthalten, die Säuregruppen und/oder deren Salze und/oder deren reaktive, leicht hydrolysierbare Säurederivatgruppen aufweisen, aber keine Gruppen enthalten, die ungesättigt und polymerisierbar sind.
5. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen Acryl-, Methacryl-, Vinyl-, Styryl- oder eine Mischung dieser Gruppen enthalten.
6. Mischungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen Acryl- oder Methacrylgruppen enthalten.
7. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen Carbonsäurereste oder deren Salze, Phosphorsäurereste der Formeln



oder deren Salze, wobei R Alkyl, Aryl oder Vinyl bedeutet, Schwefelsäurereste der Formeln  $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$  oder deren Salze oder Borsäurereste der Formeln



- oder deren Salze, wobei R Alkyl, Aryl, Vinyl bedeutet, sind.
8. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Säurederivatgruppen in Form von leicht hydrolysierbaren Halogeniden, Anhydriden, Amiden oder Estern vorliegen.
9. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen, die polymerisierbare ungesättigte Gruppen und Säure bzw. Säurederivatgruppen enthalten, sowohl die ungesättigten Gruppen als auch — mit der Ausnahme von Carboxylgruppen selbst — die Säuregruppe als stabile Ester von Polycarbonsäuren enthalten.
10. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren Oligomere ein Molekulargewicht von mindestens 500 besitzen.
11. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren Prepolymere ein Molekulargewicht von mindestens 1500 besitzen.
12. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—11, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren, säuregruppen- oder säurederivatgruppenhaltigen Verbindungen in einem Anteil von mindestens 5% der polymerisierbaren Verbindungen vorliegen.
13. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—12, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren, säuregruppen- oder säurederivatgruppenhaltigen Verbindungen in einem Anteil von 20% bis 60% der polymerisierbaren Verbindungen vorliegen.
14. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—13, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Füllstoffe mit den Säuren, Salzen oder Säurederivaten reagierende, in feinteiliger Form vorliegende Metallverbindungen, Metallverbindungen enthaltende Gläser oder Keramiken oder Zeolithe, oxidierbare Metalle sowie Bornitrid sind oder Sinterprodukte von Mischungen dieser Metallverbindungen, dieselben enthaltenden Gläser oder Keramiken, Zeolithe und oxidierbare Metalle oder Sinterprodukte dieser Komponenten mit edleren Metallen darstellen.
15. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—14, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen Metalloxide oder Metallhydroxide sind.
16. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—14, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen enthaltenden Gläser oder Keramiken Silikatzementschmelzen oder ionenfreisetzen Gläser sind.
17. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—14, dadurch gekennzeichnet, daß feinteilige Pulver von Silber oder Silberlegierungen mit feinteiligen Pulvern von ionenfreisetzendem Glas oder Silikatzementschmelzen

zusammen gesintert sind.

18. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—17, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzliche, im Sinne von Zementabbindereaktionen nicht reaktive, anorganische oder organische Füllstoffe zugemischt sind.

19. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—18, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der reaktiven Füllstoffe am Gesamtfüllstoffgehalt mindestens 5% beträgt.

20. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—19, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der reaktiven Füllstoffe am Gesamtfüllstoffgehalt mindestens 30% beträgt.

21. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—20, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Gesamtfüllstoffs zwischen 10% und 90% der Mischung beträgt.

22. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—21, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel lichtaktivierbar ist und aus einem Gemisch aus einem  $\alpha$ -Diketon und einem tertiären Amin und/oder einem tertiären Phosphin besteht.

23. Mischungen nach einem der Ansprüche 1—21, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel ein Zweikomponentensystem ist, wobei die eine Komponente des Gemischs ein organisches Peroxid und die andere Komponente des Gemischs ein tertiäres Amin und eine Schwefelverbindung, in der der Schwefel in der Oxidationsstufe +2 oder +4 vorliegt, oder chelatbildende zweiwertige Metallionen enthält.

24. Mischungen nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente des Gemischs die das Amin und die Schwefelverbindung enthält, keine polymerisierbare säure- oder säuregruppenenthaltende Verbindungen enthält.

25. Mischungen nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß diese Komponente des Gemischs mindestens ein Monomer mit Hydroxylgruppen enthält.

26. Mischungen nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß diese hydroxylgruppenhaltigen Monomeren mindestens zwei polymerisierbare olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten.

27. Mischungen nach einem der Ansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge dieser hydroxylgruppenhaltigen Monomeren mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Gesamtmonomeren, enthält.

28. Mischungen nach einem der Ansprüche 22—27, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung Natriumbenzolsulfonat oder p-Toluolsulfonat umfaßt.

29. Verwendung von Mischungen nach einem der Ansprüche 1—28 als härtbare Mischungen zum Ausfüllen, Versiegeln und Kleben von oxidischen, mineralischen, glasartigen, keramischen, metallischen und biologischen Substraten.

30. Verwendung von Mischungen nach einem der Ansprüche 1—28 als haftvermittelnde Schicht zwischen oxidischem, mineralischem, glasartigem, keramischem, metallischem oder biologischem Substrat und radikalisch polymerisierbaren Kunststoffmaterialien.

31. Verwendung von Mischungen nach Anspruch 1—28 zum Herstellen von ausgehärteten Formkörpern.

32. Verwendung von Mischungen nach Anspruch 1—30 für dentale und medizinische Zwecke.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zementmischungen, insbesondere zur Verwendung in der Zahnheilkunde und Medizin.

In der Zahnmedizin findet für verschiedene Verwendungszwecke eine Reihe von Zementen Anwendung, und zwar beispielsweise zum Befestigen von Kronen und Inlays sowie orthodontischen Vorrichtungen, als Wurzelkanalfüllungsmaterial, als Unterfüllungsmaterial bei der Einbringung von dentalem Restaurationsmaterial zum Schutze der Zahnpulpe oder auch als Füllungsmaterial selbst. In der Medizin dienen einige dieser Zemente als Knochenzemente. Zemente für dentale und medizinische Zwecke bestehen in der Regel aus einer Mischung von feinstteiligen Metalloxiden, Metallhydroxiden, Silikatzementschmelzen oder ionenfreisetzenden Gläsern, die mit einer Anrührflüssigkeit, die im wesentlichen Phosphorsäure oder Polycarbonsäuren oder auch Salicylsäurederivate enthält, zur Reaktion gebracht wird. Wesentlich für Zemente ist, daß ihre Aushärtung im wesentlichen über Ionenreaktionen wie Neutralisations-, Salzbildungs- und Chelatbildungs- oder Kristallisationsreaktionen abläuft, und zwar in Gegenwart von Wasser. Je nach Verwendungszweck haben sich solche Zemente in der zahnärztlichen oder medizinischen Praxis mehr oder minder gut bewährt. Zemente auf der Basis von Phosphorsäure und Silikatzementschmelzen (Silikatzemente) bzw. Metalloxiden (Phosphatzemente) zeigen zwar eine mehr (Silikatzement) oder weniger (Phosphatzement) mechanische Festigkeit, sind jedoch recht wenig pulpenverträglich, zu spröde und zu wasserlöslich.

Zemente auf der Basis von Polycarbonsäuren und Metalloxiden (Carboxylatzemente) bzw. ionenfreisetzenden Gläsern (Ionomerzemente) sind auch mehr (Ionomerzemente) oder weniger (Carboxylatzemente) mechanisch fest, sind jedoch recht gewebeverträglich und zeigen gute Haftung an der Zahnschubstanz. Jedoch auch sie sind zu spröde, leiden an der weiterhin noch zu hohen Auswaschbarkeit im wäßrigen Milieu, zeigen keine chemische Haftung an Kunststoff-Füllungsmaterialien und binden auch nicht mit diesen ab.

Zemente auf der Basis von Salicylsäurederivaten und Metalloxiden und -hydroxiden haben Vorteile wegen ihrer guten Gewebeverträglichkeit, der Möglichkeit eines hohen pH-Wertes und der Anregung von Sekundärdentinbildung, zeigen jedoch eine sehr niedrige Festigkeit und lösen sich im Laufe der Zeit im wäßrigen Milieu auf.

Als Zahnfüllungsmaterialien sind Zemente daher weitgehend durch die dauerhafteren, höher zu belastenden, kantenfesteren, unlöslichen und kosmetisch vorteilhafteren, polymerisierbaren Kunststoff-Füllungsmaterialien, sogenannten "Composites", ersetzt.

Composites bestehen im wesentlichen aus einem polymerisierbaren Bindemittel, welches durch organische

oder anorganische Füllstoffe verstärkt ist. Als polymerisierbares Bindemittel eignen sich Verbindungen mit olefinisch ungesättigten Gruppen für dentale und medizinische Zwecke besonders die Ester der (Meth-)acrylsäure von einwertigen und mehrwertigen Alkoholen, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Vinylmonomeren.

Als anorganische Füllstoffe dienen feinteilige Mehle von Quarz, mikrofeiner Kieselsäure, Aluminiumoxid, Bariumgläsern und anderer mineralischer Teilchen, die an sich keine chemische Bindung mit den sie umgebenden polymerisierbaren Bindemitteln eingehen und darum meist mit einem polymerisierbaren Silan als Kopplungsmittel versehen sind, um einen guten Verbund mit den polymerisierbaren Bindemitteln zu geben. Wesentlich für Composites ist, daß ihre Aushärtung durch eine Polymerisation der olefinisch ungesättigten Gruppen des Bindemittels abläuft, und zwar als radikalische Reaktion, die keiner Gegenwart von Wasser bedarf.

Obwohl heutzutage hauptsächlich Composites (neben Amalgamen) als dentales Restaurationsmaterial verwendet werden, sind jedoch auch ihnen in ihrer Anwendung Grenzen gesetzt. Wegen Gewebeerirritationen oder aus Gründen der Toxizität sind für tiefergehende Zahnkavitäten, bei Restaurationen am Gingivalsaum und am Dentin die Anwendung der Composites eingeschränkt. Auch haften sie nicht an der Zahnschubstanz. In solchen Fällen werden meist Zemente auf der Basis von Polycarbonsäuren und Metalloxiden (Carboxylatzemente) oder ionenfreisetzenden Gläsern (Ionomer-Zemente) angewandt. Restaurationsmaterialien dieser Art sind weniger toxisch und zeigen gute Haftung an Zahn- und Knochensubstanz. Darum finden sie auch besonders Anwendung als Unterfüllungs- und Befestigungsmaterialien auf Dentinsubstrat. Die ausgehärteten Produkte sind jedoch sehr spröde, leicht abrasiv und vor allen Dingen merklich löslich. Ein Überdecken mit einem praktisch nicht löslichen Compositematerial oder Polymerlack bringt nur kurzzeitigen Erfolg, da keine chemische Haftung zwischen beiden Schichten entsteht und die obere Schicht sich leicht abschält oder abfällt.

Zemente auf der Basis von Salicylaten mit Metalloxiden oder -hydroxiden, besonders mit Calciumhydroxid, werden als Pulpenüberkappungsmaterial und Wurzelkanalfüllungsmaterial eingesetzt (z. B. US-PS 30 47 408). Zemente dieses Typs wirken durch ihren hohen pH-Wert als schützende Sperre gegen Säuren und anderen toxische Substanzen, die in einigen Füllungsmaterialien enthalten sein können. Außerdem bewirken sie die Bildung von Sekundärdentin. Die mechanische Festigkeit der ausgehärteten Produkte ist jedoch nicht sonderlich hoch und die relative Wasserlöslichkeit läßt das Material sich verhältnismäßig schnell auflösen.

Ein weiterer Nachteil dieser Calciumhydroxidzemente ist die Entmischung der pastösen Komponenten, die die Salicylester enthalten. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die mechanische Festigkeit, aber vor allen Dingen das Löslichkeitsverhalten, das Entmischungsverhalten und die Kompatibilität mit Composites zu verbessern. Um die Wasserlöslichkeit zu mindern, wurden z. B. zu Calciumhydroxidzementen oder Carboxylatzementen Polymere wie Polystyrol, Polyvinylacetat oder Polyvinylbutyrate oder auch Paraffinöl, Leinöl, Kolophonium oder andere natürliche Harze zugesetzt. Entmischungserscheinungen wurden durch oberflächenaktive Substanzen wie Zinkstearat oder Ethyltoluolsulfonamid gemindert. Olefinische Doppelbindungen enthaltende Zusätze wie z. B. Ester des 5-Methoxyconiferins, sogenannte Syringate, verbunden mit der Zugabe von radikalisch reagierenden Katalysatoren, brachten eine etwas bessere mechanische Festigkeit, etwas geringere Löslichkeit sowie eine gewisse Bindungsfähigkeit zu Composites. Nachteile dieser Zementmischungen sind jedoch, daß sie viele der genannten Zusätze bedürfen, um voll funktionsfähig zu bleiben. Auch zeigen diese Verbindungen keine Säuregruppen oder wie Säuren reagierende Derivate auf. Ferner wird meist von wäßrigen Lösungen der nicht polymerisierenden Säurekomponenten ausgegangen, was die Zugabemenge vieler dieser Zusätze erheblich einschränkt.

Weitere Nachteile bei allen härtbaren Zementtypen sind, daß sie bisher nicht, wie manche Composites, als lichthärtbare Mischungen hergestellt werden konnten. Dentale Zemente und Composites sind beschrieben in Ullmann, Technische Chemie, 4. Aufl. Bd. 10, Abschn. Dentalchemie (1982).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue dentale Mischungen zu finden, die einerseits wesentliche Vorteilsmerkmale von Zementen auf Polycarbonsäure- oder Salicylat-Basis aufzeigen, wie gute Haftung an Zahn- und Knochensubstanz und gute Gewebeverträglichkeit, andererseits jedoch eine geringe Löslichkeit und größere mechanische Festigkeit aufweisen, mit Composites copolymerisiert und auch als lichthärtbare Mischungen formuliert werden können und keine ausgeprägten Entmischungserscheinungen zeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch polymerisierbare Zementmischungen, enthaltend

- a) polymerisierbare ungesättigte Monomere und/oder Di- bzw. Trimere und/oder Oligomere und/oder Prepolymere, die Säuregruppen und/oder deren Salze und/oder reaktive, leicht hydrolysierbare Säurederivatgruppen enthalten,
- b) reaktive Füllstoffe, die mit diesen Säuren oder Säurederivaten reagieren können sowie
- c) Härtungsmittel.

Überraschenderweise zeigte sich, daß man durch eine Kombination von einigen für die Haftung an der Zahnschubstanz entwickelten polymerisierbaren Harzmischungen mit Pulvern, die üblicherweise in Zementen als für die Abbindung wichtige Komponente enthalten sind, zu härtbaren Mischungen kommt, die sowohl radikalisch als auch über Ionenreaktionen aushärten. Dadurch kann eine große Palette von neuen Compositementen erhalten werden, die verbesserte Eigenschaften und neue Möglichkeiten der Anwendung bieten.

Die Mischungen können auch noch andere polymerisierbare ungesättigte Monomere und/oder Di- bzw. Trimere und/oder Oligomere und/oder Prepolymere enthalten, die keine Säuregruppen und/oder deren Salze und/oder deren reaktive, leicht hydrolysierbare Säurederivatgruppen aufweisen. Besonders eignen sich jene Monomere, die Bestandteile üblicher Composites sind, wie z. B. Bis-Gma oder Triethylenglykoldimethacrylat. Ebenso können die Mischungen gegebenenfalls noch andere Verbindungen enthalten, die zwar Säuregruppen und/oder deren Salze und/oder deren reaktive leicht hydrolysierbare Säurederivatgruppen aufweisen, aber keine Gruppen enthalten, die ungesättigt und polymerisierbar sind. Dabei werden mehrbasische Säuren bzw. deren reaktive, leicht hydrolysierbare Derivate bevorzugt. Besonders bevorzugte mehrbasische Säuren sind Hydroxysäuren wie Weinsäure oder Citronensäure, aber auch Polysäuren wie Polycarbonsäuren, Polyphosphor-

säuren oder Polyphosphonsäuren oder auch Polysulfonsäuren.

Auch Verbindungen mit chelatbildenden Gruppen, die nicht Säure- oder leicht hydrolysierende Säurederivatgruppen enthaltende Verbindungen sind, können zugesetzt sein. Beispiele solcher Art sind Vanillate, Syringate und Salicylate.

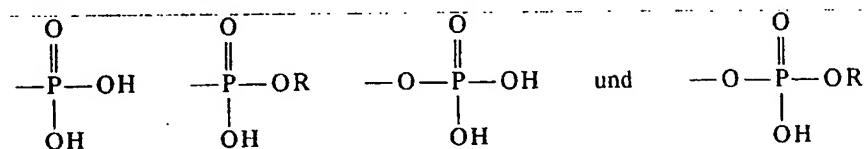
Die polymerisierbaren ungesättigten Mono-, Di-, Tri-, Oligo- oder auch Prepolymeren enthalten bevorzugt Acryl-, Methacryl-, Vinyl- oder Styrylgruppen oder auch Mischungen davon, besonders aber die in polymerisierbaren Dentalmaterialien sehr bewährten Acryl- oder Methacrylgruppen. Als Säuregruppen kommen solche in Betracht, die an polymerisierbaren Verbindungen ausreichend stabil gebunden sein können und die mit einem anorganischen Füllstoff zu Ionenaustausch-, Neutralisations-, Salzbildungs- oder Chelatbildungsreaktionen fähig sind.

Säuregruppen dieser Art sind Carbonsäurereste, Säurereste des Phosphors, des Schwefels und des Bors, aber auch Kationensäurereste wie  $-\text{NR}_2\text{H}^+$  oder  $-\text{PR}_2\text{H}^+$ . Sofern eine Ionenreaktion dieser polymerisierbaren Verbindungen mit dem anorganischen Füllstoff als Säure oder deren Salze stattfindet, können auch hydrolysierbare Derivate dieser Säuren wie Säurehalogenide, -anhydride, -amide oder -ester, sofern dieselben leicht hydrolysierbar sind, eingesetzt werden. Leicht hydrolysierbare Ester können z. B. Silyl- oder tert.-Butylester sein. Als polymerisierbare ungesättigte Komponenten, die Carbonsäure- oder Carbonsäurederivatgruppen enthalten, eignen sich besonders jene, die mindestens zwei polymerisierbare Gruppen oder mindestens zwei Säuregruppen enthalten.

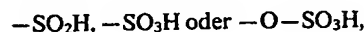
Beispiele sind Verbindungen wie 4-Methacryloyloxyethyltrimellithsäure oder deren Anhydrid sowie Butentri-carbonsäure oder auch Bis-4,6- bzw. Bis-2,5-Methacryloyloxyethyltrimellithsäure. Besser noch eignen sich Verbindungen mit zwei polymerisierbaren Gruppen und zwei Säuregruppen wie z. B. Pyromellithsäure-bis-2-methacryloyloxyethylester. Alle diese Verbindungen sind als gute Haftvermittler zwischen Dentin und Composite bekannt. Bevorzugt eignen sich jedoch jene Verbindungen, die mehrere polymerisierbare Gruppen, insbesondere (Meth-)Acrylgruppen und mehrere Carbonsäuregruppen oder reaktive Carbonsäurederivate tragen. Diese letztgenannten bevorzugten Verbindung enthalten vorteilhafterweise drei oder mehr polymerisierbare ungesättigte Gruppen oder mindestens drei Säurereste, deren Salze oder deren reaktive Derivate, wobei je nach Substrat auf dem die Verbindungen haften sollen, und je nach polymerisierbarem System, in dem sie enthalten sind oder mit dem sie zusammen polymerisieren sollen, gewählt werden kann, ob mehr Säure- oder mehr polymerisierbare Gruppen oder beide Gruppen in gleicher Zahl vorhanden sein sollen.

Als polymerisierbare ungesättigte Gruppen eignen sich alle Alkenyl-, Alkenoxy-, Cycloalkenyl-, Aralkenyl- oder Alkenarylereste, vorteilhaft jedoch Acryl-, Methacryl-, Vinyl- oder Styryl-, und davon besonders vorteilhaft die Acryl- und Methacrylreste, die die polymerisierbaren Gruppen vieler Monomere in Dentalmaterialien sind.

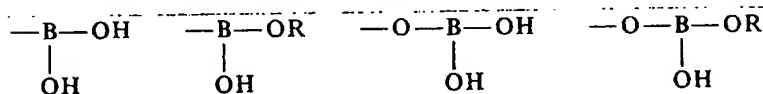
Als Säuregruppen dieser Verbindungen eignen sich prinzipiell all jene, die eine Haftwirkung auf oxidischen, mineralischen, keramischen, glasartigen, metallischen und biologischen Substraten zeigen können. Vorteilhafterweise werden jedoch Carbonsäurereste, folgende Reste von Säuren des Phosphors



wobei R z. B. Alkenyl-, Aryl oder Vinyl bedeutet, folgende Reste von Säuren des Schwefels



oder folgende Reste von Säuren des Bors



wobei R Alkyl, Aryl oder Vinyl bedeutet, eingesetzt.

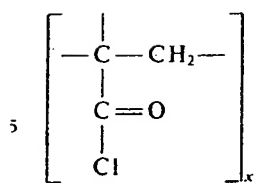
Kationensäurereste wie  $-\text{NR}_2\text{H}^+$  oder  $-\text{PR}_2\text{H}^+$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$ ) sind ebenfalls geeignet.

Besonders vorteilhaft wird man jedoch die Carboxylat-, Phosphat-, Phosphonat- und Sulfonatreste bzw. deren reaktiven Derivate an das Oligomer- oder Polymergerüst knüpfen.

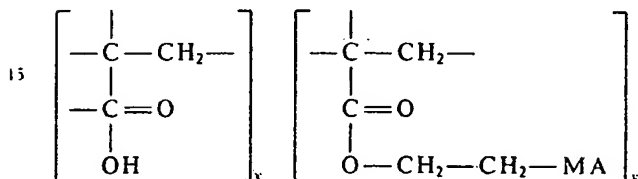
Die reaktivierten Säurederivate dieser Verbindungen können Säurehalogenide, -anhydride, -amide oder leicht hydrolysierbare Säure-Ester wie z. B. Silyl- oder tert.-Butylester sein.

Die oligomeren oder polymeren Grundverbindungen, die Grundlage zur Herstellung dieser oligomeren oder prepolymeren Verbindungen sind, können aus polymerisierbaren Monomeren durch eine geeignete Reaktionsführung zu Oligomeren oder Polymeren verschiedenen Polymerisationsgrades hergestellt werden.

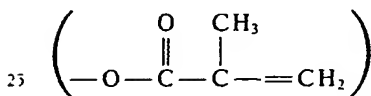
Dabei ist einerseits eine Gruppe von Monomeren geeignet, die zu Homo-oligomerisaten oder Homo-polymerisaten führt, andererseits eine Gruppen, die durch Kombination verschiedener Monomere zu Co-oligomerisaten oder Co-polymerisaten führt. Aus der Gruppe der Homopolymerisate sind Oligo- oder Polymerisate von (Meth-)acrylsäuren, die als Säurechlorid eingesetzt werden, geeignet:



10 Sie können dann z. B. im ersten Schritt zu einem gewünschten Anteil mit Hydroxyethylmethacrylat umgesetzt und darauf in einem zweiten Schritt der Rest der Säurechloride hydrolysiert werden. Die Verteilung der Gruppen erfolgt statistisch, z. B.

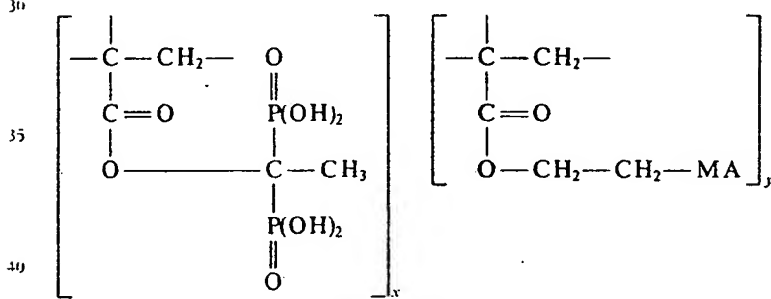


20 wobei Ma einen Methacrylrest



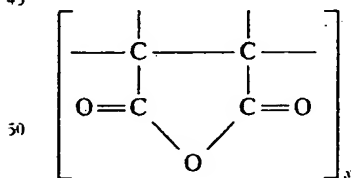
bedeuten soll.

Der zweite Schritt der Hydrolyse kann jedoch auch durch einen Alkoholyseschritt mit säuregruppenhaltigen Alkoholen wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure ersetzt werden, so daß Produkte wie

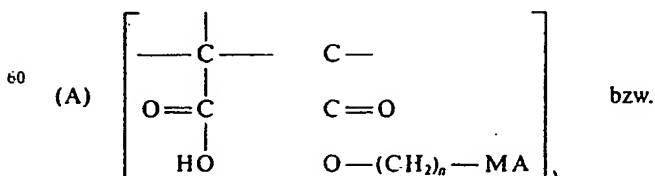


erhalten werden.

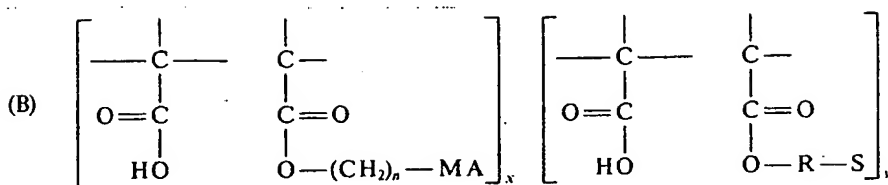
Besonders bevorzugt sind jedoch Oligo- oder Polymerisate von Maleinsäureanhydrid:



50 welches sich beim Umsetzen mit einem Hydroxylalkylmethacrylat und anschließender Hydrolyse oder Alkoholyse mit einem säuregruppenhaltigen Alkohol in Verhältnissen von 1 : 1 umsetzt zu Produkten wie z. B. zu (A) oder (B)

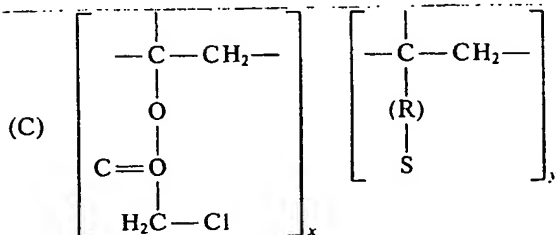


60

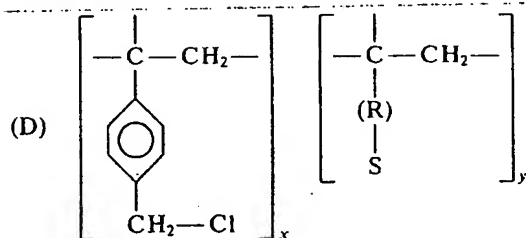


wobei S ganz allgemein der Säure- oder Säurederivatrest sein soll und R ein beliebiger Rest darstellt.

Bei der zweiten Gruppen von Grundverbindungen, die zu gewünschten Co-oligomerisaten oder Co-polymerisaten führen, werden Säure- oder Säurederivathaltige Vinyl-, Styrol- oder (Meth)acrylmonomere wie Vinylphosphat, Vinylphosphonat, Methacrylsäureester von Phosphorsäuren oder Phosphonsäuren, Styrylverbindungen mit Säuregruppen des Phosphors, Bors und Schwefels, wie z. B. sulfoniertes Styrol mit Vinylchloracetat oder chlormethyliertem Styrol copolymerisiert, so daß Verbindungen wie z. B. (C)



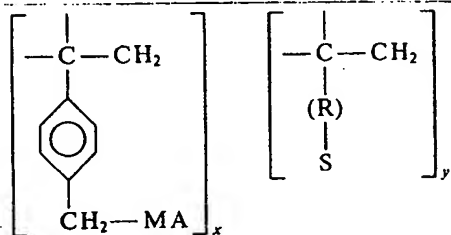
oder z. B. (D)



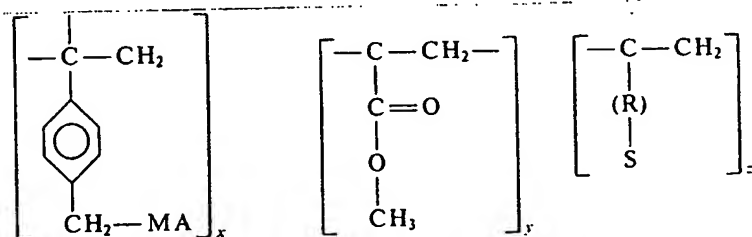
(R) = kein oder beliebiger Rest,

S wie vorher

entstehen. Diese Verbindungen können dann z. B. mit Natriummethacrylat in eine polymerisierbare Verbindung überführt werden:



Sowohl die Monomeren, die zu den beschriebenen Homopolymerisaten, als auch die Monomeren, die zu den Copolymerisaten führen, können bei der Polymerisation auch mit Monomeren ohne polymerisierbare oder Säure- oder Säurederivatgruppen versetzt werden, so daß die beschriebenen Verbindungen, z. B. aus Gründen der Löslichkeit, mit diesen Monomeren, wie z. B. mit Methylmethacrylat, modifiziert sein können.



Aber auch der Einbau von zusätzlichen Co-polymerisations-Einheiten mit Aldehyd- oder Epoxid-Gruppen, z. B. zum Zwecke einer zusätzlichen Reaktion mit dem Collagenanteil des Dentins, oder auch der Einbau von



Einheiten mit Gruppen, die Teile eines Polymerisations-Katalysatorsystems sein können, kann von Vorteil sein, wobei diese Gruppen nicht unbedingt bei der Homo- oder Co-Polymerisation des Grundgerüsts als solche Gruppen vorhanden sein müssen, sondern auch nachträglich z. B. über eine Halogen-, Alkohol-, Anhydrid- oder Amin-funktionelle Gruppe angeknüpft werden kann.

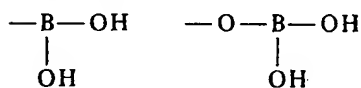
5 Auch besonders das Einfügen von einigen reaktiven Säurederivaten kann auf eine solche Weise erreicht werden, z. B. kann eine nachträgliche Reaktion von Phosphorylchlorid mit den OH-Gruppen von einpolymerisiertem Hydroxymethylstyrol zu  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ -Gruppen führen. Die Art der Reaktionsführungen, die zu den oligomeren oder prepolymeren Grundverbindungen führen, kann durch die Wahl des Lösungsmittels, der Löslichkeiten, der Konzentrationen, der Temperaturen und die Wahl der Polymerisationskatalysatoren be-  
10 stimmt werden und sind dem Fachmann bekannt.

Wichtig kann sein, daß die benutzten Polymerisationskatalysatoren durch die Reaktion selbst zerstört werden oder eventuelle Reste von diesen vor dem Einbringen der polymerisierbaren Gruppen der erfindungsgemäßen Verbindungen entfernt werden.

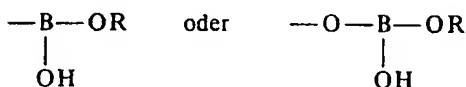
Die oligomeren Verbindungen haben vorteilhafterweise ein Molekulargewicht von größer als 500, die prepolymeren Verbindungen haben vorteilhafterweise ein Molekulargewicht von größer als 1500.

Als polymerisierbare ungesättigte Verbindungen, die Säure- oder Säurederivatgruppen des Phosphors enthalten, eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ -Gruppen (JP-OS 44 152, DE-OS 31 50 285),  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{OR}$  oder  $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{OR}$ -Gruppen (DE-AS 27 12 234) oder reaktive Derivate davon, wie z. B. Halophosphorsäureverbindungen mit  $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{F}$ -Gruppen (US-PS 39 97 504) oder z. B.  $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OR},\text{R})\text{Cl},\text{Br}$  oder  $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{Cl},\text{Br})-(\text{Cl},\text{Br})$  (EP 00 58 483). Besonders eignen sich die Verbindungen, die mindestens 2 polymerisierbare Gruppen oder mindestens 2 Säuregruppen bzw. Säurederivatgruppen enthalten. Beispiele sind Phosphorsäureester von Glycerindimethacrylat oder 1-Methacryloxyethan-1,1-diphosphonsäure.

Ganz besonders bevorzugt werden die Chlor- oder Bromphosphorsäureester des Bisphenol-A-Glycidylmethacrylates (Bis-Gma), welche hergestellt werden können und wobei das Verhältnis von Phosphor zu Bis-Gma zwischen 1 : 5 und 1 : 1 liegt. Auch Hydrolyseprodukte dieses halophosphorylierten Produktes können Grundlage für einen Compositement sein. Weitere an polymerisierbare Verbindungen gebundene Säuregruppen mit guten Haftigenschaften können Schwefelsäure- ( $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ ) oder Sulfonylgruppen ( $-\text{SO}_2\text{H}$ ) sein, für besondere Zwecke auch Sulfinssäuregruppen ( $-\text{SO}_2\text{H}$ ) oder deren Salze. In letzterem Falle können diese Verbindungen auch ein Teil des Härtersystems sein. Auch Säuregruppen oder Säurederivatgruppen des Bors können für eine gute Haftung und als Teil eines Härtersystems vorteilhaft sein, wie z. B.



bzw.



oder deren Salze, wobei R Alkyl, Aryl oder Vinyl bedeutet.

Besonders brauchbare Compositementmischungen erhält man, wenn die Verbindungen, die Säurereste von Säuren des Phosphors, Schwefels oder Bors tragen, Oligomere von einem Molekulargewicht von mehr als 500 oder, sofern sie in den flüssigen Komponenten der Zementmischung eine ausreichende Löslichkeit zeigen, auch Prepolymere mit einem Molekulargewicht von größer als 1500 sind.

Der Anteil von polymerisierbaren, reaktiven, leicht hydrolysierbaren säuregruppen- oder säurederivatgruppenhaltigen Verbindungen an der Gesamtmenge von polymerisierbaren Verbindungen liegt in besonders bevorzugten Mischungen zwischen 20% und 60%, in bevorzugten Mischungen zwischen 5% und 100%, jedoch zeigen auch Mischungen unter 5% noch deutliche Effekte, die den erfindungsgemäßen Mischungen zu eigen sind. Dabei kann z. B. vorteilhaft sein, die Menge oder einen Teil der Menge der polymerisierbaren Verbindungen, die die reaktiven Säure- oder Säurederivatrestgruppen enthalten, vor der Einarbeitung der reaktiven Füllstoffe in die Gesamtmischung auf die Oberfläche dieser Füllstoffe aufzuziehen und eventuell durch Spuren von Wasser schon mit der Oberfläche (ionisch) reagieren zu lassen, ohne daß jedoch die polymerisierbaren Doppelbindungen schon reagieren. Dieses soll dann erst nach Einmischen dieser vorbehandelten Füllstoffe in der Gesamtmischung und beim Polymerisieren derselben geschehen.

Als reaktive Füllstoffe der erfindungsgemäßen Compositementmischungen, die mit den in den polymerisierbaren Verbindungen enthaltenden Säuregruppen oder Säurederivatgruppen reagieren können, eignen sich prinzipiell Metallverbindungen, Metallverbindungen enthaltende Gläser oder Keramiken, Zeolithe, oxidierbare Metalle, Bornitrid sowie auch Sinterprodukte von Mischungen dieser Komponenten. Voraussetzung ist, daß die Füllstoffe in feinteiliger Form vorliegen, über Ionenreaktionen mit den Säuregruppen der polymerisierbaren Monomeren reagieren können und dabei eine gewisse Verfestigung oder Härtung eintritt und die Reaktionsprodukte möglichst wenig löslich sind. Es kann ausreichend und sogar erstrebenswert sein, daß diese Reaktionen nur an der Oberfläche des Füllstoffs stattfinden. So können auch Sinterprodukte von Pulvern der genannten Metallverbindungen, Gläser, Keramiken, Zeolithe oder Unedelmetalle, mit Pulvern von edleren Metallen, anderen Gläsern und Keramiken,  $\text{SiO}_2$  und Aluminiumoxiden usw., die sonst in Composites als anorganische Füllstoffe üblich sind und die für sich allein keine oder kaum eine Reaktion mit den Säuregruppen enthaltenden polymerisierbaren Monomeren anzeigen, brauchbare Füllstoffe ergeben.

Es kann durchaus ausreichend oder sogar vorteilhaft sein, wenn der Teil der Härtung, der die eigentliche Zementreaktion ausmacht und über Ionenreaktionen erfolgt, erst im Munde durch Eindringen von Feuchtigkeit in das polymerisierte Zementmaterial erfolgt. Für erfindungsgemäße Compositezementmischungen vorzugsweise geeignet sind Metalloxide und Metallhydroxide, wobei die Metalle besonders Calcium, Magnesium oder Zink sind.

Weiterhin bevorzugt werden Pulver von Silikatzementen oder Pulver von Ionmerzementen (ionenfreisetzen Gläsern) oder von ionenaustauschenden Zeolithen, wobei ein Freisetzen oder ein Austausch von Calcium besonders bevorzugt wird. Auch wenn Silikatzement-, Ionmerzement- oder Zeolith-Pulver mit Pulvern von Silber oder Silberlegierungen gemischt oder gesintert sind, wobei die Sinterprodukte gemahlen sein können, kommt man zu bevorzugten Ausführungen. Die reaktiven Füllstoffe müssen nicht unbedingt als alleinige Füllstoffe in den erfindungsgemäßen Mischungen enthalten sein. Es können auch andere, für Composites übliche, im Sinne von Ionenreaktionen bzw. Zementabbinderreaktionen nicht reaktive organische oder anorganische, besonders silanisierte Füllstoffe zugemischt sein. Dieses kann z. B. von Vorteil sein, wenn die gehärteten Produkte höhere mechanische oder chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen sollen.

Dieses kann z. B. von Vorteil sein, wenn die gehärteten Produkte höhere mechanische oder chemische Widerstandsfähigkeit aufweisen sollen.

Weiterhin kann es erforderlich sein, die erfindungsgemäßen Mischungen in getrennte Komponenten aufzuteilen, wobei z. B. eine Komponente die polymerisierbaren Monomeren mit Säuregruppen und nicht reaktivem Füllstoff, die andere Komponente polymerisierbare Monomere ohne Säuregruppen und reaktiven Füllstoff enthält.

Der Anteil der reaktiven Füllstoffe am Gesamtfüllstoff beträgt in bevorzugten Mischungen mehr als 5 Gew.-%, in besonders bevorzugten Mischungen mehr als 30 Gew.-%. In einigen Fällen können jedoch auch geringe Anteile einen deutlichen Effekt, wie z. B. Alkalität, zeigen, was bei Füllungsmaterialien im Dentinbereich wichtig sein kann. Der Gesamtfüllstoffgehalt der erfindungsgemäßen Mischungen liegt besonders zwischen 10% und 90%, bevorzugt zwischen 30% und 85% (Gew.-%) der Gesamt Mischung.

Als Härtungsmittel eignen sich prinzipiell alle diejenigen Systeme, die eine radikalische Polymerisation von olefinischen Verbindungen auslösen können. Dabei ist es nicht wesentlich, ob die Katalysatorreaktion durch Erhitzen, durch Hinzufügen eines den Katalysator zur Reaktion bringenden Aktivators oder durch Bestrahlen mit Licht initiiert wird. Vielmehr ist wichtig, daß das Katalysatorsystem ausreichend löslich in der Mischung ist und nicht wesentlich durch die Säure- oder Säurederivatgruppen enthaltenden polymerisierbaren Verbindungen blockiert oder zum Zerfall gebracht wird.

Bevorzugt werden für lichterhärtbare Mischungen Härtungssysteme aus  $\alpha$ -Diketonen und tertiären Aminen, wie sie z. B. in der FR-PS 21 56 760 beschrieben sind, oder Kombinationen von Sulfinensäuresalzen und Xanthonen oder Thioxanthonen, wie sie z. B. in der EP 01 32 318 beschrieben sind.

Im Falle von 2-Komponenten-Mischungen eignen sich besonders Kombinationen von einer Komponente, die organische Peroxide enthält und einer anderen Komponente, die ein tertiäres Amin und/oder eine Verbindung, die Schwefel in der Oxidationsstufe +2 oder +4 aufweist, enthält. Die Komponente, die nicht Peroxid enthält, kann auch bevorzugt chelatbildende 2-wertige Metallionen enthalten, insbesondere Calciumionen.

Besonders bevorzugt sind Benzoylperoxid als organisches Peroxid und Natriumbenzolsulfonat oder Natriumparatoluolsulfonat als Schwefelverbindung.

Eine besonders vorteilhafte Mischung liegt vor, wenn der Komponente, die das Natriumsulfonat enthält, zum ausreichenden Lösen dieses Salzes Alkohole zugegeben sind, die eine oder mehrere polymerisierbare olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten.

Dabei eignen sich z. B. Hydroxyalkylmethacrylate wie Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxygruppen tragende Vinylverbindungen wie Allylalkohol, und besonders hydroxylgruppenhaltige Dimethacrylatverbindungen wie Bisphenol-A-glycidylmethacrylat oder Glycerindimethacrylat oder hydroxylgruppenhaltige Divinylverbindungen wie Glycerindiallylether. In der Regel ist eine Zugabe von 10 bis 20 Gew.-% dieser hydroxylgruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren notwendig.

Weiterhin können Härtungsmittel zugesetzt werden, die für Zemente typisch sind und die Ionenreaktionen beschleunigen können, wie z. B. Wasser oder auch Weinsäure oder Mellithsäure.

Die erfindungsgemäßen Compositezemente können natürlich noch übliche Kunststoffzusätze enthalten, die das Aussehen und die Stabilität der noch nicht gehärteten Pasten oder der ausgehärteten Produkte in bekannter Weise günstig beeinflussen wie Pigmente, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien und ähnliches.

Ebenso können geringe Mengen Schwermetallsalze wie z. B. von Fe, Cu, Mn, Co, Sn, Cr, Ni und Zn zugegeben sein, die sich günstig auf das Haftverhalten z. B. an Zahnschmelzen auswirken.

Zusätze von heilenden Komponenten wie z. B. Cortison oder Cortikoide oder Klauenöl können zugegeben werden, sind dann aber nicht aus chemisch-physikalischen, sondern aus rein medizinischen Gründen indiziert. Der Compositezement dient dann lediglich außer seiner eigentlichen Funktion als Zement und gegebenenfalls als Calciumionen- oder ph-Milieuspender auch als pharmazeutisches Depot. Aus ähnlichen Gründen können auch fluoridspendende Verbindungen, wie z. B. Na-Fluorophosphat oder Aminfluoride zugesetzt sein.

Die erfindungsgemäßen Compositezemente zeigen zum Teil Eigenschaften, die in ihrer Ausprägtheit bisher einerseits nur Composites oder andererseits nur Zementen zu eigen waren.

So zeigen sie in den meisten Fällen bei guter Bruch- und Kantenfestigkeit, guter Härte und wenig Sprödigkeit eine gute Gewebeverträglichkeit und eröffnen sogar Möglichkeiten stark alkalisch reagierender Kunststoffüllungen.

Außerdem sind sie bedeutend weniger löslich als Zemente, die einen vergleichswisen Füllstoff enthalten. Mit Kunststoff-Füllungsmaterialien auf Basis polymerisierbarer ungesättigter Monomere sind sie copolymerisierbar und geben einen festen chemischen Verbund. Andererseits haften sie über Ionenreaktionen auch chemisch

fest auf Zementen und an der Zahnschubstanz und sind damit auch immer wieder chemisch haftend reparierbar, was bei Composites praktisch nur unzureichend möglich ist.

Auch ist es möglich, lichteitende Compositeemente zu erhalten, was bei Zementen wiederum noch nicht möglich war. Nicht zuletzt können auch Zusätze von Paraffinöl, Polymeren, Leinöl, oberflächenaktiven Substanzen usw., wie sie bei einigen Zementtypen aus Gründen der Konsistenz oder Löslichkeit notwendig sind, praktisch entfallen.

Die Säuregruppen oder Säurederivatgruppen enthaltenden polymerisierbaren Verbindungen wirken meist selbst als oberflächenaktive Substanzen und benetzen die anorganischen Füllstoffe ausgezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Compositeemente eignen sich je nach Art der Composition für Wurzelkanalfüllungen, Pulpenüberkappungen, Unterfüllungen, als gefüllter Kavitätenliner und als Füllungsmaterial, weiterhin auch als Zemente für Kronen und Brücken, für orthodontische Klebungen, als Schutzfilm für angeätzten Schmelz, als Haftopaker und als haftvermittelnde Zwischenschicht von Zementen zu Composites. Nicht zuletzt können auch polymerisierbare, hart und sehr bruchfeste Dentalgipse bereitete werden. Des weiteren ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten als Knochenzemente, aber auch als Zement für allgemeine Zwecke.

Die erfindungsgemäße Compositeemente eignen sich auch zur Herstellung von Formkörpern, wobei diese direkt oder auch in Verbindung mit anderen Werkstoffen, wie z. B. im Verbund mit Metallgerüsten, verwendet werden können. Besonders, wenn die Formkörper Ca-Verbindungen enthalten, können sie als Implantate sehr geeignet sein.

Nachstehende Präparate und Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich Teile und %-Angaben auf das Gewicht.

#### Präparat 1

Herstellung einer oligomeren polymethacrylierten Oligomaleinsäure:

260 g Maleinsäureanhydrid wurden mit 2000 ml Toluol und 40 g Benzoylperoxid unter Rückfluß 6 Tage erhitzt. Es bildete sich ein bräunlich oranger Niederschlag. Nach Beendigung der Reaktion wurde die überstehende Toluol-Lösung dekantiert, der Rückstand mit Hexan gewaschen. Ausbeute: 200 g.

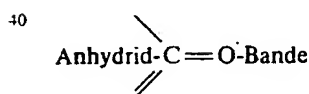
Diese 200 g wurden mit der gleichen Menge Tetrahydrofuran versetzt.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab ein mittleres Molekulargewicht von 439, was in etwa einem Oligomerisationsgrad von 4 Maleinsäureanhydrid-Einheiten entspricht.

Das IR-Spektrum zeigte die C=O-Bande von Anhydrid-Gruppen, jedoch keine Säure-OH und keine Doppelbindungen. 100 g der Tetrahydrofuranlösung des Oligomaleinsäureanhydrids wurden mit 10 g Zinkstearat versetzt, gerührt und wieder abfiltriert, wodurch die Farbe der Lösung deutlich hell wurde.

Nach Zugabe von 60 g Hydroxyethylmethacrylat und katalytischen Mengen Orthophosphorsäure wurde der Ansatz für 2 Wochen stehengelassen. Die Mischung wurde deutlich viskoser. Nach Abziehen der flüchtigen Komponenten im Vakuum erhielt man ein viskoses Öl, das sehr gut in Aceton, aber auch in TEDMA und Bis-Gma löslich war.

Das IR-Spektrum zeigte, daß die



45 fast verschwunden war, eine Säure-OH-Bande und auch eine Doppelbindungsbande deutlich erschienen war.

#### Präparat 2

Herstellung einer polymethacrylierten Polycarbon-polyphosphonsäure.

100 g der Tetrahydrofuranlösung des Oligomaleinsäureanhydrid-Zwischenproduktes von Beispiel 4 wurden mit Zinkstaub gerührt und mit 30 g Hydroxyethylmethacrylat versetzt.

Nachdem die Mischung 2 Wochen bei Raumtemperatur reagiert hatte, wurden 40 g Hydroxy-1,1-diphosphonsäure hinzugefügt und weitere 2 Wochen stehengelassen.

Nach Abziehen des Tetrahydrofurans erhielt man eine recht viskose Flüssigkeit.

#### Beispiel 1

Es wurden verschiedene 2-Komponenten-Mischungen wie folgt hergestellt und zur Reaktion gebracht. Für die erste Komponente wurde eine Harzmischung aus

60 10 Teilen Bisphenol-A-glycidylmethacrylat (Bis-Gma)

10 Teilen Triethylenglycoldimethacrylat und

1 Teil Phosphorylchlorid (polymerisierbare Halophosphorsäureverbindung) hergestellt und fünf Tage bei Raumtemperatur stehengelassen (Harz 1).

Ein Teil von Harz 1 wurde mit 1% Benzoylperoxid (Katalysator) versetzt (Harz 2).

65 Eine Katalysatorpaste wurde hergestellt durch inniges Vermischen von 22 Teilen Harz 2 und 78 Teilen feinstgemahlenem silanisiertem Bariumglas (nicht reaktiver Füllstoff). Diese Mischung hatte eine dick-pastöse Konsistenz. Für die zweite Komponente wurde eine Harzmischung, Harz 3, hergestellt aus

50 Teilen Bis-Gma  
50 Teilen Glycerindimethacrylat } polymerisierbare nicht  
säuregruppenhaltige  
Verbindung

1 Teil N,N-Bishydroxyethyl-para-toluidin  
3 Teilen Natriumbenzolsulfonat } (Aktivatoren)  
1 Teil Wasser und  
0,002 Teilen Eisenoxalat.

Eine Aktivatorpaste wurde hergestellt durch Vermischen von 24 Teilen Harz 3 und 76 Teilen der Pulverkomponente vom -Phosphatzement (Phosphatzementprodukt auf der Basis von Zinkoxid und Magnesiumoxid) von Fa. Hoffmann und Richter, Berlin.

Nach Vermischen der Katalysatorpaste mit der Aktivatorpaste härtete das Material innerhalb von 1–2 Minuten aus.

Nach ca. 30 Minuten wurde eine Barcolhärte von 54 gemessen. Die Druckfestigkeit betrug nach 24 Std. Naßlagerung bei 37°C 1800 kg/cm<sup>2</sup>.

Der erfindungsgemäße Zement erwies sich als sehr gewebeverträglich und ließ sich gut als Knochenzement verwenden.

#### Beispiel 2

Als Vergleich zum Beispiel 1 wurde die Pulverkomponente von -Phosphatzement (Phosphatzementprodukt auf der Basis von Zinkoxid und Magnesiumoxid) mit der Carboxylatflüssigkeit des Produktes (Voco-Chemie, Cuxhaven) zum Erhärten gebracht. Die Erhärtungszeit lag in dem für Carboxylat-Zemente üblichen Zeitraum von 5–8 Min.

Nach ca. 30 Min. war ein Barcolhärtewert kaum zu erhalten. Der Meßstift drang in den Formkörper ohne großen Widerstand ein und zerbrach ganz leicht. Nach 3 Std. wurde geringer Wert angezeigt, der unter 5 lag. Das Material war weiterhin sehr zerbrechlich. Die Druckfestigkeit nach 24 Std. Naßlagerung bei 37°C betrug 550 kg/cm<sup>2</sup>. Diese Größenordnung fand man auch bei anderen klassischen Carboxylat-Zementen. Einige verbesserte Produkte zeigten durch Zusätze inerter Füllstoffe wie Quarzpulver oder von Polymeren oder von Chelatbildnern eine Druckfestigkeit von 800–900 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Beispiel 3

Eine Aktivatorpaste wurde durch Zugabe von 7 Teilen Ionomezementpulver (Zementpulver auf der Basis von Calcium freisetzenden Gläsern) (G-C Dental Corp., Japan) zu 3 Teilen Harz 3 aus Beispiel 1 bereitet. Nach Vermischen dieser Paste mit gleichen Teilen einer Katalysatorpaste aus Beispiel 1 härtete das Material schnell aus. Nach 30 Minuten wurden eine Barcolhärte von 57 gemessen. Die Druckfestigkeit nach 24 h/37°C betrug 2100 kg/cm<sup>2</sup>. Eine Löslichkeit konnte nach 24stündiger Lagerung im Wasser von 37°C nicht festgestellt werden.

#### Beispiel 4

Es wurden zwei durch Mischen härtbare Pasten hergestellt. Für die erste Paste wurde ein Gemisch aus 90 Teilen Triethylglykoldimethacrylat

7 Teilen Polymethacrylpolycarbonsäure gemäß Präparat 1 und

2 Teilen Benzoylperoxid hergestellt.

Dieses Harz 4 wurde mit silanisiertem amorphem Siliciumdioxid zu 68% gefüllt und ergab die Katalysatorpaste. Für die zweite Paste wurde ein Gemisch aus

50 Teilen Bis-Gma

50 Teilen Hydroxyethylmethacrylat

1 Teil N,N-Bishydroxyethylparatoluidin sowie

3 Teilen Natriumbenzolsulfonat mit Phosphatzement angeteigt.

Der Füllstoff dieser Aktivatorpaste betrug 75%. Zum Aushärten wurden Aktivator- und Katalysatorpaste vermischt.

Der gehärtete Composite-Zement hatte eine Druckfestigkeit von 1500 kg/cm<sup>2</sup>. Die Barcolhärte betrug 51. Das Material zeigte im Streßtest (Wassertauchbäder im Wechsel von 0°C und 60°C) nach 4000 Zyklen keine Ermüdungserscheinungen. Im Gegenteil, die Barcolhärte stieg auf 59 und das Material war äußerst kantenfest. Es haftete sehr gut an Dentin und Schmelz von Rinderzähnen.

#### Beispiel 5

Eine stark alkalische Zementmischung wurde erhalten durch Vermischen einer Aktivatorpaste, bestehend aus 24 Teilen Harz 3 aus Beispiel 1, 22 Teilen Calciumhydroxid und 22 Teilen Bariumsulfat, mit einer Katalysatorpaste aus Beispiel 1 zu gleichen Teilen, und Aushärten. Schon nach wenigen Minuten erhielt man ein hartes Material mit einer Barcolhärte von 20 sowie einer Druckfestigkeit von 2000 kg/cm<sup>2</sup>. Der pH-Wert lag über 11, und das Produkt war dennoch sehr wasserfest. Mit diesen Eigenschaften im Hinblick darauf, daß Ca(OH)<sub>2</sub>-Präparate die Sekundärdentinbildung stimulieren, eignete sich dieser röntgensichtbare Zement außerordentlich gut als Unterfüllungsmaterial und als Wurzelfüllungsmaterial und Befestigungszement für Metallstifte zum Zwecke

eines Stumpfaufbaus. Selbst verbesserte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zemente auf Basis von Polycarboxylsäuren oder Salicylaten zeigten nur maximale Druckfestigkeiten von 300 kg/cm<sup>2</sup>. Zudem lösten sie sich nach einigen Jahren auf und hinterließen Hohlräume.

5

## Beispiel 6

Einen weiteren polymerisierbaren  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zement erhielt man durch Mischen von 50 Teilen Triethylenglykol

50 Teilen Polymethacryl-polycarbonsäure-polyphosphonsäure gemäß Präparat 2 und

- 10 1 Teil Butylpermaleinat und Vermischen von 6 Teilen dieser Mischung mit 5 Teilen Calciumhydroxid und 5 Teilen Bariumsulfat.

Nach 5–7 Minuten war die Mischung fest. Diese Mischung hat den Vorteil, daß sie nur eine einzige Härtungsmittelkomponente enthält.

15

## Beispiel 7

Einen lichthärtbaren  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zement erhielt man durch Mischen von

50 Teilen Triethylenglykoldimethacrylat

50 Teilen Polymethacryl-Oligomaleinsäure gemäß Präparat 1

- 20 1 Teil Campherchinon

1 Teil Dimethylaminoethylmethacrylat.

Die Mischung wurde mit Halogenlicht aus dem Lichthärtungsgerät Litema HL 150 1 Min. gehärtet. Dadurch ließ sich die Zeitspanne zwischen Applikation und Aushärtung verkürzen.

- 25 Alle in Beispiel 1–7 bereiteten polymerisierbaren Zementmischungen sind mit polymerisierbaren Kunststoff-füllungs- oder Harzmaterialien auf Basis ungesättigter olefinischer Verbindungen copolymerisierbar. Damit kann z. B. ein fester Verbund von erfindungsgemäßen Materialien mit üblichen Composites hergestellt werden.

## Beispiel 8

- 30 Ein polymerisierbarer Gips wurde dadurch hergestellt, daß man 90 Teile Moldano-Gips (Bayer), mit Hilfe einer alkoholischen Lösung mit 10 Teilen von Harz 1 des Beispiels 1 belegte und das Lösungsmittel abzog.

Das so erhaltene Gipspulver wurde mit einer Mischung aus 25 Teilen Wasser, das mit 1% N,N-Bishydroxyethylparatoluidin und 3% Natriumbenzolsulfonat versetzt war, und 75 Teilen Hydroxyethyl-methacrylat bis zu

- 35 Entfernen der Form erhielt man einen ausgezeichneten Modellformkörper, der kaum zerbrechlich war und eine ausgezeichnete Kratzfestigkeit aufwies.

## Beispiel 9

- 40 Man verfuhr nach Beispiel 8, vermischte jedoch den unbehandelten Gips mit Wasser zu einem fließenden Brei. Dieser Brei benötigte 30 Minuten zum Abbinden und der dabei entstehende Formkörper war sehr zerbrechlich und wenig kratzfest.

45

50

55

60

65